Über die Elastizität koagulierter wässeriger Gelatinelösungen und Koagulationsgeschwindigkeit.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Paul Lampe

aus Nürnberg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juni 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

220

Referent: Herr Professor Dr. E. Wiedemann.

Dekan: Herr Professor Dr. P. Hensel.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0088

Einleitung.

Über den Verlauf des Erstarrungsprozesses bei Gelatinelösungen liegt schon eine Reihe von Untersuchungen vor. Speziell wurde der Einfluß, den bestimmte Zusätze hervorrufen, ermittelt. Den früher verwendeten Methoden zur Bestimmung des Erstarrungsverlaufs lag der Gedanke zugrunde, während des gesamten Verlaufs der Erstarrung einen Zeitpunkt, bei dem die Gelatinelösung eine bestimmte Eigenschaft besitzt, zu fixieren. So ermittelt z. B. W. Pauli und P. Rona [1]) den Zeitpunkt, bei welchem ein Thermometer oder ein Glasstab von der gerinnenden Substanz festgehalten wird. Eine ähnliche Methode bestand darin, den Zeitpunkt zu fixieren, bei dem Quecksilbertropfen nicht mehr durch die betreffende Substanz fallen. Da der Erstarrungspunkt aber bei den Kolloiden nicht wohl definiert ist, so sind die Resultate der Messungen, denen dieser zugrunde liegt, ungenau. Moerner [2]) und nach ihm S. Levites [3]) bedienen sich der folgenden Methode: sie bestimmen den Zeitpunkt, bei dem kein Ausfließen der koagulierten Substanz beim Stürzen eines Gefäßes eintritt. Auch diese Methode benützt keinen scharf definierten Zustand der Gelatinelösungen.

Ausführliche Messungen über Erstarrungserscheinungen von Gelatinelösungen sind weiter von P. von Schroeder [4]) angestellt worden. P. von Schroeder hat eine wohl definierte physikalische Eigenschaft wässeriger Gelatinelösungen verwendet, nämlich die innere Reibung. Er bestimmt den Reibungs-

---

[1]) W. Pauli und P. Rona. Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol. 2. Heft 1—3 (1902).

[2]) Moerner. Zeitschr. f. physiol. Chemie. 1899.

[3]) S. Levites. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **34**, 110—119. 1902. **35**, 253—263. 1903. **36**, 401—417. 1904. Vgl. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **28**, 1121. 1904.

[4]) P. von Schroeder. Zeitschr. f. phys. Chemie **45**, 75. 1903.

koeffizienten mittels der Strömung der Gelatinelösung durch Kapillaren in der Ostwaldschen Versuchsanordnung. Zur Beobachtung des zeitlichen Verlaufs des Koagulationsprozesses ist seine Methode nur in sehr beschränktem Maße verwendbar, da von dem Moment des Erstarrens ab seine Methode versagt, während der Koagulationsprozeß keineswegs mit dem Erstarren beendet ist; weiterhin ist seine Methode nur für sehr verdünnte Lösungen brauchbar.

R. Reiger[1]) hat auf die Verwendbarkeit des Scherungsmoduls zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit hingewiesen. Zur Bestimmung des letzteren eignet sich eine „statische Methode" von Th. Schwedoff[2]) und eine von R. Reiger gegebene „dynamische Methode". Letzterer weist nach, daß die Elastizität der Gelatinelösung zur Bestimmung des Reaktionsverlaufes bei der Koagulation dienen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde die von R. Reiger vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit verwendet, deshalb ist es wohl am Platze, auf das elastische Verhalten koagulierter wässeriger Gelatinelösungen und auf die diesbezüglichen Arbeiten etwas näher einzugehen.

Bekanntlich zeigen koagulierte wässerige Gelatinelösungen eine sehr hohe Elastizitätsgrenze und besitzen weiterhin die Eigenschaft, bei Deformationen ihr Volumen sehr wenig zu ändern. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß das Verhältnis von Querkontraktion und Längsdilatation μ für sehr kleine Deformationen nahezu gleich 0,5 ist. Thomson und Tait[3]) erwähnen dies als eine feststehende Tatsache. Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit ihrer Behauptung erbrachte zuerst E. Wiedemann[4]) und nach ihm R. Maurer[5]). Hiermit war aber gezeigt, daß zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften die Ermittlung einer Elastizitätskonstanten genügt. E. Fraas[6]) zeigte, daß der Modul der Dehnung von koagulierten wässerigen Gelatinelösungen mit der Zeit sich ändert, also eine Funktion der

[1]) R. Reiger. Sitzungsberichte der phys.-med. Soz. in Erlangen 38, 252. 1906.

[2]) Th. Schwedoff. Journ. d. Phys., 8, 341. 1889 u. 9, 34. 1890.

[3]) Thomson and Tait. Treat. on Nat. Phil. I. 2, 221 (§ 684) 2. Edit. Vgl. Encyclopaedia Britannica Art. Elasticity.

[4]) E. Wiedemann. Verh. der phys. Gesell. zu Berlin 45. 1884.

[5]) R. Maurer. Wied. Ann. 28, 628. 1886.

[6]) E. Fraas. Wied. Ann. 53, 1074. 1894.

Zeit ist. Weiterhin untersucht er den Einfluß der Konzentration sowie unter anderem den Einfluß von Zusätzen von Elektrolyten auf den Elastizitätskoeffizienten. Endlich bestimmt er noch den Einfluß der Temperatur, bei der das Lösen der Gelatine stattgefunden hat, weiterhin den Einfluß der Dauer des Erhitzens der Lösung vor dem Gießen. Über dies letztere sind eingehende Untersuchungen von P. von Schroeder[1]) angestellt worden. Er führt die dauernden Veränderungen auf einen Verseifungsprozeß zurück.

Die Untersuchungen von E. Fraas wurden in neuerer Zeit von A. Leick[2]) wieder aufgenommen, der dieselbe Methode wie E. Fraas verwendet. Ihm gelingt es, die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Konzentration durch eine Formel festzulegen. Bedeutet E den Elastizitätsmodul und c die Konzentration, so ist die Beziehung $E/c^2 = \text{const.}$ gültig. Speziell ist dies der Fall für die von ihm untersuchten kleineren Konzentrationen. Seine Untersuchungen erstrecken sich auf 10—40%ige Gelatinelösungen. Er bestätigt die Resultate von E. Fraas soweit sie sich auf Elektrolyte beziehen (Herabsetzung des Elastizitätsmoduls). Nur Natriumsulfat macht eine Ausnahme, es übt überhaupt keinen merklichen Einfluß aus. Weiterhin untersucht auch Leick in seiner oben erwähnten Arbeit koagulierte wässerige Gelatinelösungen in optischer Hinsicht.

Zur Untersuchung stark verdünnter Gelatinelösungen in elastischer Hinsicht geht Th. Schwedoff[3]) über. Er untersucht eine Gelatinelösung von 0,5% und bestimmt ihren Scherungsmodul nach 24^h zu 0,535 Dynen / cm^2. Da die von ihm gegebene Methode in vorliegender Arbeit verwendet wurde, so wird später auf dieselbe noch eingegangen werden. Bei Wasser und Glyzerin konnte Schwedoff keine Gestaltselastizität nachweisen. Auch bei Ölen, die Doppelbrechung zeigen, wie Olivenöl und Rizinusöl ist nach J. Colin[4]) mittels der Schwedoffschen Methode keine Elastizität nachweisbar. J. Colin wiederholte den Versuch Schwedoffs mit der 0,5%igen Gelatinelösung, doch gelang es ihm nicht einen Scherungsmodul zu bestimmen, da er die elastische Reaktion der Gelatinelösung abhängig von der Zeit findet und zwar findet er eine Zunahme der Gestaltselastizität, und schließ-

[1]) P. von Schroeder a. a. O.
[2]) A. Leick. Ann. d. Phys. **14**, 139.
[3]) Th. Schwedoff, a. a. O.
[4]) J. Colin C. R. **116**, 1251. 1893.

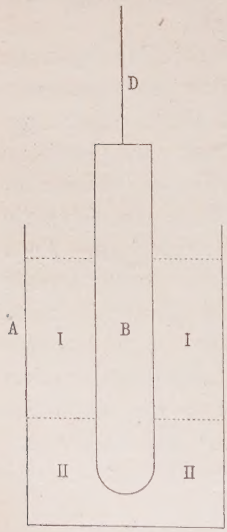
lich war mit den von ihm verwendeten Drähten überhaupt keine Deformation der Gelatine zu erzielen. Ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure verhindert nach J. Colin die Koagulation vollständig und vernichtet die Elastizität. Die Beobachtungen von J. Colin bei der 0,5%igen Gelatinelösung erklären sich aus den bereits oben erwähnten Resultaten von E. Fraas. In der letzten Zeit sind Untersuchungen über das elastische Verhalten von sehr verdünnten Gelatinelösungen von C. Rohloff und Shinjo [1]) in ihrer Arbeit: „Über die Grenze zwischen dem festen und flüssigen Zustand von Gelatinelösungen" angestellt worden. Sie benützen die statische Methode von Schwedoff, (an Stelle der zylindrischen Gefäße treten bei ihrer Versuchsanordnung Kugeln, außerdem wird bifilare Aufhängung verwendet).

I. Abschnitt.

Apparat und Beobachtungsmethode.

1. Das Prinzip der Methode.

Das Prinzip der statischen Methode von Schwedoff besteht in folgendem:



Figur 1.

Der Raum zwischen 2 konzentrischen Gefäßen A und B (Fig. 1) wird mit der Substanz gefüllt, deren Modul bestimmt werden soll. Eine Bedingung für die Verwendbarkeit der Schwedoffschen Methode ist, daß ein Haften der betreffenden Substanz an den Wänden des Systems eintritt. Nur in diesem Falle kann man die Substanz einer Scherung unterwerfen. Dies kann in zweifacher Weise geschehen, indem man entweder dem oberen Ende des Drahtes D eine Torsion erteilt und das Gefäß A festhält, oder indem man das obere Ende des Drahtes festhält und das Gefäß A um einen Winkel dreht. Dabei tritt eine Torsion der Substanz ein, bis sich die von der Substanz und von dem Drahte herrührenden Drehungsmomente das Gleichgewicht halten. Diese zweite Methode wurde

[1]) C. Rohloff und Shinjo. Phys. Zeitschr. 8, 442. 1907.

bei den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen verwendet. Bezeichnen wir mit α den Drehungswinkel des Gefäßes A, den durch diese Drehung hervorgerufenen Torsionswinkel des Drahtes mit δ, so ist der Torsionswinkel der Substanz $\omega = \alpha - \delta$. Die Winkel α bezw. δ wurden durch entsprechend angebrachte Spiegel bestimmt. Der Spiegel, welcher die Drehung des äußeren Gefäßes gab, war durch einen Stab mit dem Gefäß A so verbunden, daß seine Drehungsachse mit der des äußeren Gefäßes zusammenfiel, der andere Spiegel, der den Torsionswinkel des Drahtes angab, war mittels einer Schraube an dem unteren Ende des Drahtes befestigt. Die beiden Spiegel wurden um ihre Horizontalachse so lange gedreht, bis die Bilder der Skala [die Winkelmessung geschah mit Spiegel und Skala] im Beobachtungsfernrohr erschienen. Hierauf wurden beide Spiegel durch Drehen um ihre Vertikalachse auf den Mittelpunkt der Skala eingestellt.

Bezeichnen wir mit k die Direktionskraft der Substanz und mit f die Direktionskraft des Drahtes, so muß die Beziehung

$$k\omega = f\delta$$

gelten.

Die Größe f kann nun aber nach bekannten Methoden bestimmt werden. Für die Direktionskraft k der Substanz gibt Th. Schwedoff die Formel:

$$k = \frac{4\pi n(h+x)}{\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_1^2}}$$

wo n den Scherungsmodul, r_0 den Radius des inneren Gefäßes und r_1 den des äußeren Gefäßes bedeutet. h ist die Höhe des Raumes I zwischen den beiden konzentrischen Gefäßen A und B, während x die Höhe des Hohlzylinders bedeutet, der dieselbe Wirkung hervorbringen würde wie Raum II. Die Größe x läßt sich experimentell bestimmen mit Hilfe einer Substanz von bekanntem Elastizitätsmodul. Ist der Elastizitätsmodul nicht gegeben, so muß man zweimal die Direktionskraft der Substanz bestimmen, indem man einmal den Raum II allein und dann den Raum I und II mit der Substanz erfüllt. Th. Schwedoff[1]) aicht statt mittels der Scherungselastizität seinen Apparat mittels der inneren Reibung. Dabei wird das Gefäß A in Rotation versetzt. In der obigen Formel tritt an

[1]) Th. Schwedoff a. a. O.

Stelle des Scherungsmoduls der Reibungskoeffizient, an Stelle des Torsionswinkels der Substanz die Winkelgeschwindigkeit.

Bei größerer Konzentration und bei hinreichend großer Direktionskraft des verwendeten Drahtes ist es jedoch nach R. Reiger [1]) erlaubt, den Raum II mit Quecksilber auszufüllen, wobei man dann $x=0$ setzen kann.

Für diesen Fall haben wir dann:

$$k=\frac{4\pi n h}{\frac{1}{r_0^2}-\frac{1}{r_1^2}}$$

ferner, da:

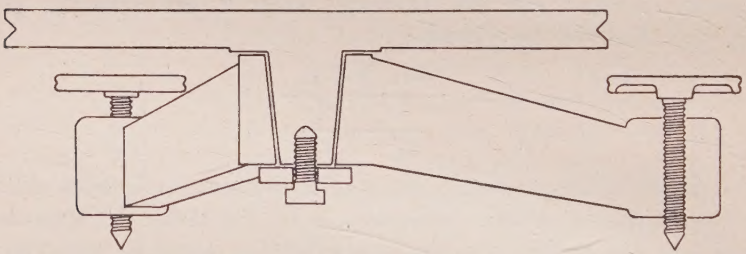
$$k = f\frac{\delta}{\omega}$$

so ist:

$$n=\frac{1}{4\pi h}\left\{\frac{1}{r_0^2}-\frac{1}{r_1^2}\right\} f\frac{\delta}{\omega} \quad .$$

2. Versuchsanordnung.

Um die Drehung des Gefäßes A ausführen zu können, wurde es zentrisch auf eine Drehscheibe gesetzt. Sie (siehe Fig. 2)



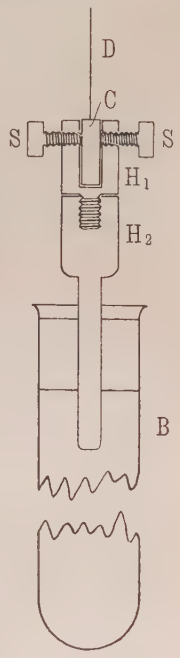
Figur 2.

besteht im wesentlichen aus einer Platte, auf deren unterer Seite in der Mitte ein konisch abgedrehter Zapfen angebracht ist, der genau in eine konisch zugeschliffene Öffnung eines Dreifußes paßt. Die Drehscheibe, die mit einer Nute versehen ist, wurde aus Gußeisen ausgeführt. Die 3 Stellschrauben erlaubten eine genaue horizontale Einstellung des Apparates.

Als Gefäß A wurde ein Batterieglas von möglichst konstantem Querschnitt benützt. Die Änderungen des mittleren Radius des

[1]) R. Reiger a. a. O.

Batterieglases mit der Höhe werden im folgenden mitgeteilt werden. Als Gefäß B wurde eine möglichst zylindrische, runde Glasröhre, welche unten zugeschmolzen war, verwendet. Um den Auftrieb im Quecksilber zu kompensieren, wurde das Gefäß B mit Schrot gefüllt. Die Verbindung des Gefäßes B mit dem Draht wurde durch die in Fig. 3 gegebene Vorrichtung hergestellt. Das Ende des Drahtes D wurde zentrisch in einen kleinen Zylinder C aus Messing eingelötet, dieser paßte genau in eine Öffnung der Hülse H_1, welche unten mit einem Gewinde versehen war, das genau in die zentrisch eingedrehte Mutter der Hülse H_2 paßte. Der Metallzylinder C wurde in der Öffnung der Hülse H_1 mittels der Schrauben SS festgehalten. An dem unteren Fortsatz der Hülse H_2 wurde das Gefäß B (die Glasröhre) mittels eines durchbohrten Korkes und Siegellacks befestigt. Durch diese Anordnung erreichte man, daß verschiedene Gefäße B eingesetzt werden konnten und somit der Radius r_0 variiert werden konnte. Das andere Ende des Drahtes D wurde oben fest eingeklemmt. Da es bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen von Vorteil war, so wurden 3 Drehscheiben mit 3 Gefäßen nebeneinander gleichzeitig aufgestellt. Die Ablesung der Winkel δ und α geschah mit einem Ablesefernrohr, das in der folgenden Weise um seine Achse gedreht und daher für alle 3 Versuche verwendet werden konnte. Das Fernrohr war auf einer 0,7 cm dicken Glasplatte, die um einen Metallstift auf einer zweiten Glasplatte drehbar war, aufgestellt. Um die Reibung zwischen den beiden Glasplatten zu vermindern und damit das Fernrohr leicht drehbar zu machen, wurde Semen Lycopodii zwischen die Glasplatten gestreut.



Figur 3.

3. Versuchsraum.

Da Vorversuche, die mit Gelatinelösungen von demselben Prozentgehalt an Gelatine bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, zeigten, daß der Scherungsmodul in hohem Grade von der Temperatur, bei welcher die Koagulation stattfindet, abhängt, so mußte die größte Sorgfalt darauf verwendet

werden, die Versuche bei möglichst konstanter Temperatur anzustellen. Sie wurden deshalb im Nord-West-Keller des physikalischen Instituts ausgeführt, dem ein Isolierraum vorgelagert ist. Außerdem wurden die doppelten Kellerfenster dadurch gegen Strahlung und Wärmeleitung geschützt, daß sie außen mit Stanniol und innen mit einem dichten Strohpolster belegt wurden. Dadurch wurden die Temperaturschwankungen während eines Versuches soweit als möglich reduziert. Allerdings ließen sie sich nicht vollständig vermeiden, da jede einzelne Ablesung doch einige Minuten in Anspruch nahm und solange 2 elektrische Glühlampen zur Beleuchtung der Skala dienten. Die Schwankungen waren jedoch klein und betrugen nicht mehr als 0,2°. Etwas höhere Schwankungen machten sich bei starkem Wechsel in der Außentemperatur geltend.

4. Herstellung der Lösungen.

Als Versuchssubstanz wurde ausschließlich Gelatine verwendet. Um ein einheitliches Ausgangsmaterial für sämtliche Untersuchungen zu haben, wurde eine größere Menge der Substanz, sogenannte Heinrichs Emulsionsgelatine, wie sie zu photographischen Emulsionen verwendet wird, von den Deutschen Gelatinewerken in Höchst a/M. bezogen. Diese zeichnet sich durch besondere Reinheit aus, so daß das Filtrieren der heißen Lösungen durch ein Warmwasserfilter zur Beseitigung von Verunreinigungen vermieden werden konnte. Um die Lösungen herzustellen, wurde eine abgewogene Menge der Gelatine je nach der Konzentration in einen Meßkolben gebracht und dieser ca. zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt. Hierauf wurde die Gelatine gelöst unter ständigem Umschütteln des Meßkolbens, dabei wurde besonders darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 70° stieg. War die Gelatine vollkommen gelöst, so wurde heißes Wasser bis zur Marke aufgegossen. Die Zusätze wurden der Gelatinelösung immer als Lösung beigefügt.

5. Bestimmung der Apparatkonstanten.

Der Radius des äußeren Gefäßes A wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt, wobei die entsprechenden Korrektionen angebracht wurden.

Als Beispiel sind in den Tabellen 1 und 2 die mittleren Radien r_0 für die verschiedenen Versuchsreihen, wie sie bei

Gefäß 1 und 2 ermittelt wurden, mitgeteilt. Dabei bedeutet H den Abstand des Quecksilberspiegels vom oberen Rand des Gefäßes und h die Höhe der elastischen Substanz. h und H sind in cm angegeben.

Tabelle 1.

Gefäß 1.

h	H	r_0
10,59	12,45	4,800
10,90	12,61	4,802
11,00	12,87	4,798
11,27	13,23	4,803
9,32	12,14	4,802
9,00	12,20	4,802
10,17	12,44	4,801
8,00	12,40	4,800

Tabelle 2.

Gefäß 2.

h	H	r_0
10,53	11,87	4,613
9,65	12,30	4,597
10,24	12,43	4,602
11,27	12,72	4,608
10,81	12,36	4,608

Die Direktionskräfte der Drähte wurden nach der bekannten Methode [1]) mittels Torsionsschwingungen bestimmt. Dabei wurde das Trägheitsmoment des schwingenden Systems durch aufgesetzte zylindrische Gewichte geändert.

6. Ausführung der Beobachtung.

Nachdem die Gelatinelösungen hergestellt waren, wurden sie heiß in die Gefäße A eingegossen. Um das Verdunsten von Wasser zu vermeiden, was eine Änderung der Konzentration speziell in den oberen Schichten herbeiführen würde, wurden die Gelatinelösungen sofort nach dem Eingießen mit einer dünnen

[1]) E. Wiedemann und H. Ebert. Physik. Praktikum S. 121. 1899. F. Kohlrausch. Lehrbuch der praktischen Physik 2. Aufl., S. 105 u. 205.

Schicht von Mandelöl übergossen. Bei Zusätzen, die eine Verseifung des Mandelöles herbeiführen, wurde an Stelle des Mandelöles Paraffinöl verwendet.

Eine Stunde bezw. zwei Stunden nach dem Eingießen wurde die erste Beobachtung ausgeführt. Es wurde der Mittelwert aus je 7—8 Beobachtungen nach beiden Seiten hin genommen und dieser als charakteristisch für den Mittelwert der verstrichenen Zeit angesehen. Die Beobachtungen wurden im Anfangsstadium stündlich ausgeführt, so lange bis die Elastizitätsmoduln keine allzu großen Änderungen zeigten und dann je nach Bedürfnis von 6 zu 6 Stunden oder von 12 zu 12 Stunden u. s. w. fortgesetzt. Es wurde z. B. abgelesen:

1. $11^h\ 12'$ (mittags)[1]), $12^h\ 12'$, $1^h\ 12'$, $2^h\ 12'$, $3^h\ 12'$, $4^h\ 12'$, $5^h\ 12'$, $6^h\ 12'$, $7^h\ 12'$, $8^h\ 12'$, $9^h\ 12'$ (abends).

2. $3^h\ 12'$ (morgens), $9^h\ 12'$, $3^h\ 12'$, $9^h\ 12'$ (abends).

3. $9^h\ 12'$ (morgens) etc.

Im folgenden seien die ausgeführten Versuchsreihen mitgeteilt. Der jeweilige zeitliche Verlauf der Koagulation d. h. die jeweilige Abhängigkeit des Scherungsmoduls der koagulierten wässerigen Gelatinelösungen von der Zeit ist aus den beigefügten Tabellen und Kurven zu ersehen. Die Tabellen sind derartig eingeteilt, daß die erste Kolumne die nach dem Gießen der Lösung verstrichene Zeit t in Stunden und die zweite Kolumne den Scherungsmodul n in kg/mm² gibt. Bei den zugehörigen Kurven sind immer als Abszissen die verstrichenen Zeiten, als Ordinaten die Scherungsmoduln aufgetragen. Jeder Tabelle ist noch die mittlere Temperatur des Versuchsraumes hinzugefügt.

II. Abschnitt.

Beobachtungen über den Einfluss der Konzentration und verschiedener Beimengungen auf die zeitliche Änderung des Scherungsmoduls.

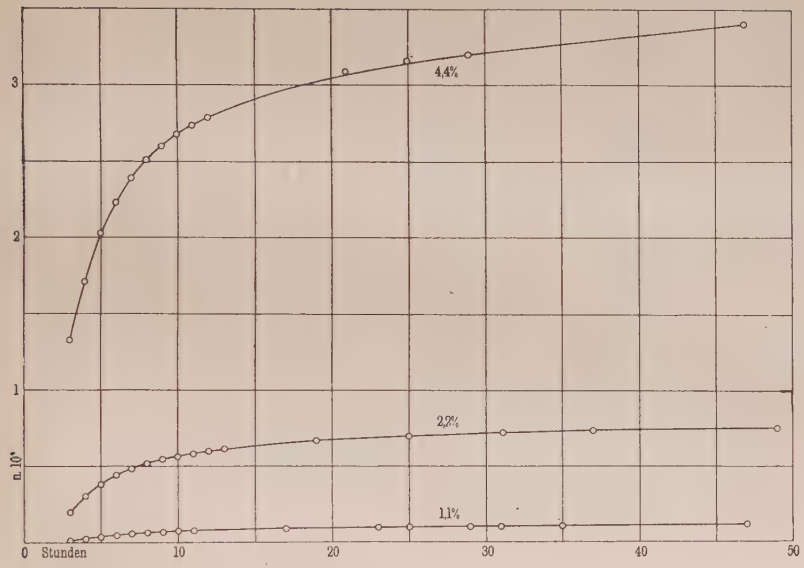
1. Einfluſs der Konzentration.

Um den Einfluß der Konzentration auf die zeitliche Änderung des Scherungsmoduls zu bestimmen, wurden 1-, 2- und 4%ige Gelatinelösungen untersucht. Die Lösungen wurden in diesem Falle nur angenähert durch Abwägen auf einer gewöhn-

[1]) In diesem Falle erfolgte die 1. Ablesung 2 Stunden nach dem Gießen der Lösung.

I. Versuchsreihe. (Temperatur: 6,0°.)

Figur 4.



Konzentration 1,128		Konzentration 2,189		Konzentration 4,434	
t	n . 10^5	t	n . 10^4	t	n . 10^4
1h	0,007	1h	0,010	1h	0,161
2h	0,046	2h 2′	0,073	2h 2′	0,760
3h	0,145	3h	0,199	3h	1,325
4h	0,283	4h	0,303	4h	1,707
5h	0,402	5h	0,382	4h 58′	2,022
6h	0,491	6h	0,440	6h	2,229
7h 1′	0,575	7h	0,483	7h	2,386
8h	0,636	8h	0,517	8h	2,505
9h	0,685	9h	0.542	9h	2,599
10h	0,728	10h	0,561	10h 1′	2,675
11h	0,767	11h 2′	0,579	11h 1′	2,733
17h 2′	0,911	12h	0,596	12h 1′	2,780
23h 1′	0,982	13h 1′	0,610	20h	3,070
25h 1′	0,994	19h	0,663	25h	3,148
29h 1′	1,022	25h 3′	0,693	28h	3,181
31h	1,035	31h 10′	0,713	45h 54′	3,376
35h	1,062	37h	0,728	70h 38′	3,537
47h	1,130	49h	0,753		
59h	1,225	73h	0,792		
61h 1′	1,226				

lichen Wage hergestellt, da am Ende der Versuche eine genauere Bestimmung der Konzentration durch Analyse vorgenommen wurde. Letztere wurde, wie im folgenden mitgeteilt, ausgeführt. Es wurden einige kleine, etwa 0,1 bis 0,2 cm dicke Scheibchen aus der koagulierten wässerigen Gelatinelösung herausgeschnitten und möglichst rasch genau gewogen, dann in warmer Zimmerluft und schließlich im evakuierten Exsikkator zehn Tage lang getrocknet und nach dem Trocknen wiederum genau gewogen. Indem diese letztere Wägung in verschiedenen Zeitabschnitten wiederholt wurde, konnte man sich überzeugen, daß die Stücke wirklich vollkommen ausgetrocknet waren.

Für die Werte der Scherungsmoduln nach ca. 47 Stunden ist bei der 2- und 4%igen Gelatinelösung die von Leick[1]) gegebene Beziehung $E/c^2 = \text{const.}$, wobei E den Modul der Dehnung und c die Konzentration bedeutet, gültig. Dagegen finde ich bei der Konzentration 1% eine Abweichung. Ebenfalls ergibt die Rechnung, daß auch für noch niedrigere Konzentrationen, die von C. Rohloff und Shinjo[2]) untersucht worden sind, die Beziehung $E/c^2 = \text{const.}$ nicht gültig ist.

2. Einfluss von verschiedenen Beimengungen.

In den folgenden Untersuchungen wurden zunächst die Zusätze so gewählt, daß sich $^1/_{10}$ Grammmolekül in einem Liter der Gelatinelösung (4%) befand. Je 3 Lösungen wurden gleichzeitig hergestellt, um dieselbe „thermische Vorgeschichte“ zu erzielen. Ein Versuch mit einer 4prozentigen Gelatinelösung ohne Zusatz wurde stets gleichzeitig durchgeführt. Den Einfluß der einzelnen Salze, Basen und Säuren geben die folgenden Tabellen. Die Anordnung der Tabellen ist in der Weise getroffen, daß stets die Versuche der Reihe nach aufgeführt sind, wie sie zeitlich aufeinander folgten.

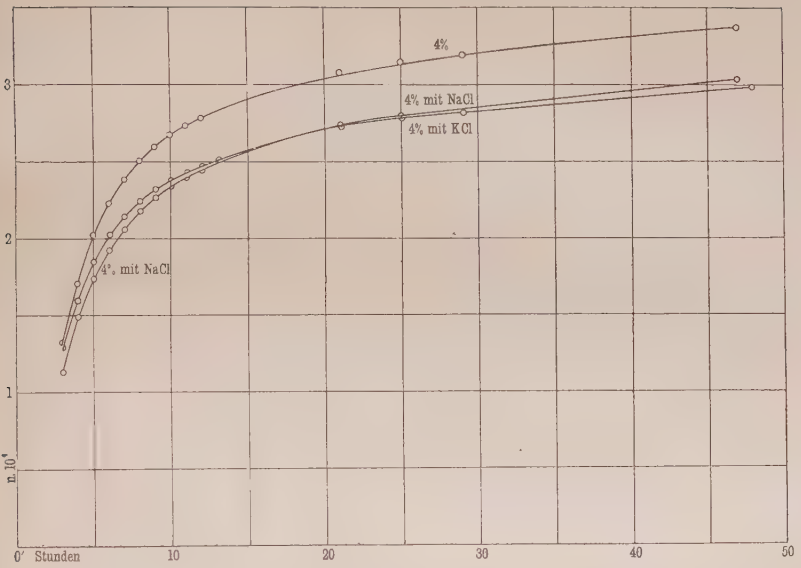
---

[1]) A. Leick, a. a. O.

[2]) C. Rohloff und Shinjo, a. a. O.

II. Versuchsreihe. (Temperatur: 6,0°.)

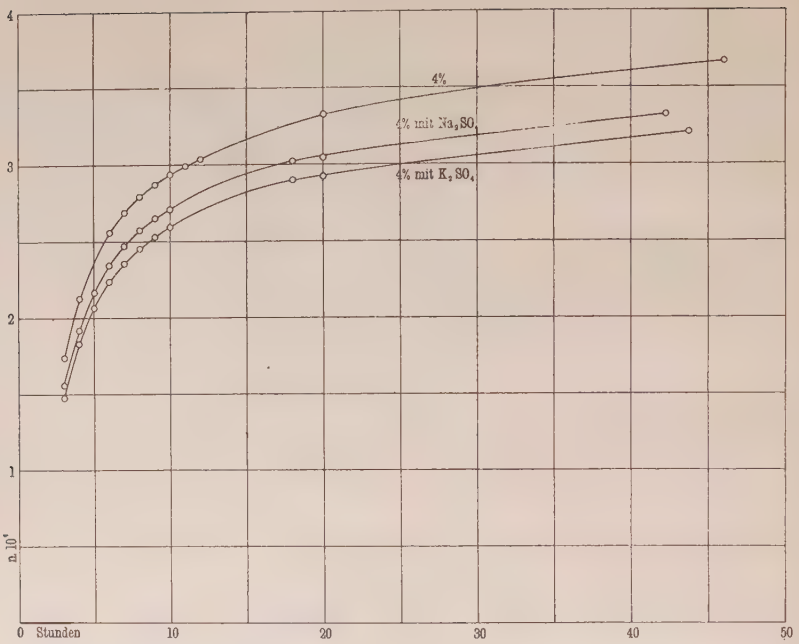
Figur 5.



4% Gelatine		KCl		NaCl	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
1h	0,161	1h	0,234	1h 2′	0,167
2h 2′	0,760	2h	0,796	2h 2′	0,652
3h	1,325	3h 3′	1,292	3h 2′	1,133
4h	1,707	4h 1′	1,626	4h 2′	1,490
4h 58′	2,022	5h 4′	1,847	5h 2′	1,739
6h	2,229	6h 8′	2,029	6h 2′	1,922
7h	2,386	7h 3′	2,142	7h 2′	2,060
8h	2,505	8h 3′	2,243	8h 2′	2,180
9h	2,599	9h 4′	2,321	9h 2′	2,268
10h 1′	2,675	10h 4′	2,380	10h 2′	2,343
11h 1′	2,733	11h 6′	2,434	11h 2′	2,401
12h 1′	2,780	12h 4′	2,470	12h 2′	2,448
25h	3,148	13h 7′	2,512	21h 2′	2,740
28h	3,181	21h 6′	2,726	25h	2,799
45h 54′	3,376	25h 5′	2,783	47h 2′	3,034
70h 38′	3,537	29h 5′	2,821		
		48h	2,986		
		71h 41′	3,133		

III. Versuchsreihe. (Temperatur: 7,1°.)

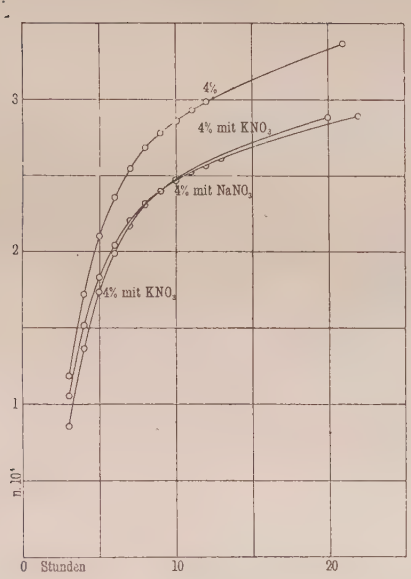
Figur 6.



4% Gelatine		Na_2SO_4		K_2SO_4	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
1h 1′	0,381	1h	0,361	1h	0,303
2h 1′	0,959	2h	1,031	2h	0,970
3h 1′	1,742	3h	1,561	3h	1,478
4h 1′	2,129	4h	1,921	4h	1,832
6h 3′	2,562	5h 1′	2,168	5h	2,068
7h 1′	2,692	6h	2,340	6h	2,238
8h 1′	2,795	7h	2,471	7h	2,359
9h 1′	2,874	8h	2,576	8h	2,457
10h 2′	2,941	9h	2,654	9h	2,533
11h 1′	2,992	10h	2,711	10h	2,599
12h 1′	3,039	18h	3,027	18h	2,901
20h 3′	3,330	20h 2′	3,048	20h 2′	2,938
45h 54′	3,665	42h 11′	3,318	43h 47′	3,204

IV. Versuchsreihe. (Temperatur: 6,6°.)

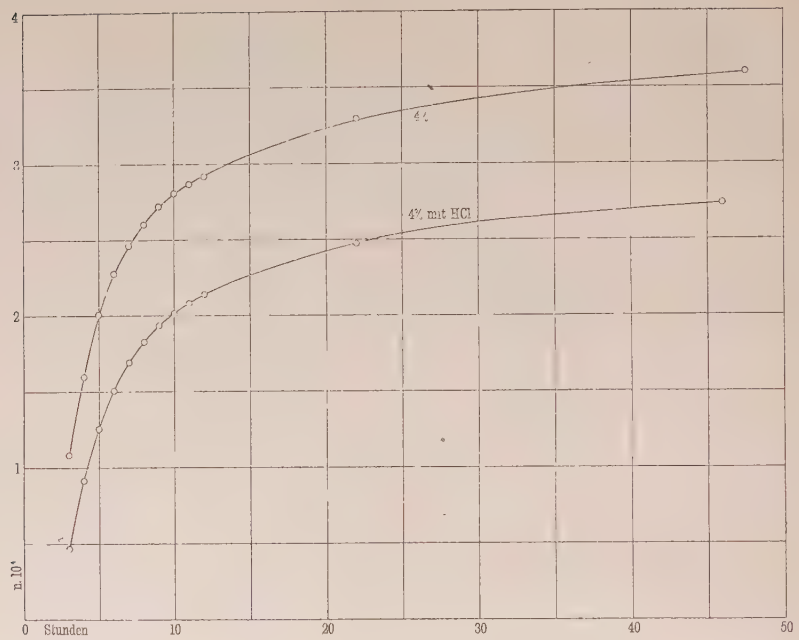
Figur 7.



4% Gelatine		KNO_3		$NaNO_3$	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
1h 4′	0,079	1h	0,040	1h	0,088
2h	0,455	2h	0,256	2h 2′	0,460
3h 1′	1,187	3h	0,856	3h	1,057
4h 1′	1,720	4h	1,364	4h	1,519
5h 2′	2,104	5h	1,733	5h 1′	1,832
6h 1′	2,359	6h	1,989	6h 1′	2,044
7h 2′	2,548	7h 2′	2,172	7h 1′	2,206
8h 2′	2,687	8h 1′	2,301	8h 1′	2,316
9h 3′	2,783	9h 1′	2,387	9h 1′	2,403
10h 6′	2,859	10h	2,475	10h 1′	2,473
11h 6′	2,932	20h 15′	2,882	11h	2,526
12h 2′	2,987			12h	2,567
21h 2′	3,367			22h	2,893

V. Versuchsreihe. (Temperatur: 6,8°.)

Figur 8.

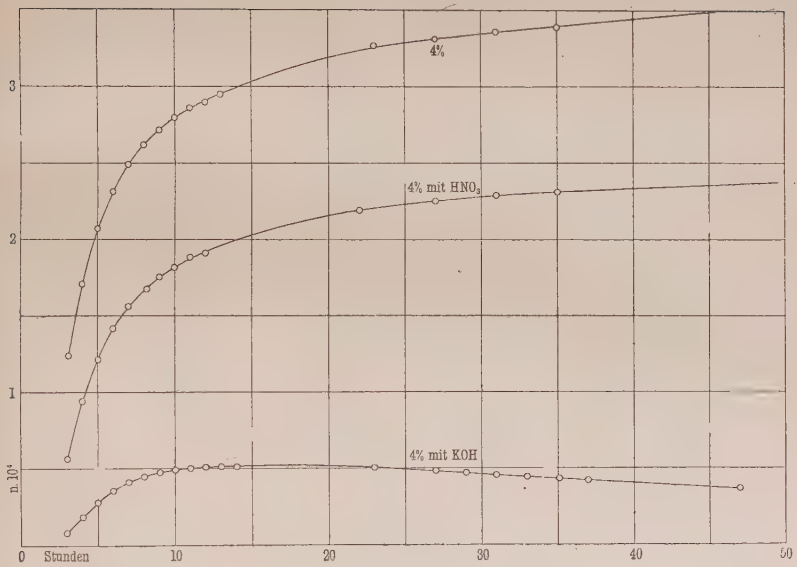


4% Gelatine		4% Gelatine		HCl[1])		HCl	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
1h	0,076	8h 1′	2,603	1h 3′	0,015	8h	1,830
1h 35′	0,208	9h 1′	2,721	2h 5′	0,130	9h	1,940
2h 37′	0,824	10h 1′	2,807	3h 1′	0,468	10h	2,020
3h	1,084	11h	2,868	4h 1′	0,916	11h 1′	2,083
4h 1′	1,600	12h 1′	2,915	5h 1′	1,257	12h	2,142
5h	2,011	22h 2′	3,296	6h 1′	1,510	22h	2,473
6h 2′	2,280	47h 32′	3,599	7h 1′	1,694	46h 53′	2,735
7h 1′	2,464						

[1]) Die Lösung war nicht genau $^1/_{10}$ norm., sondern 0,1022 norm.

VI. Versuchsreihe. (Temperatur: 7,0°.)

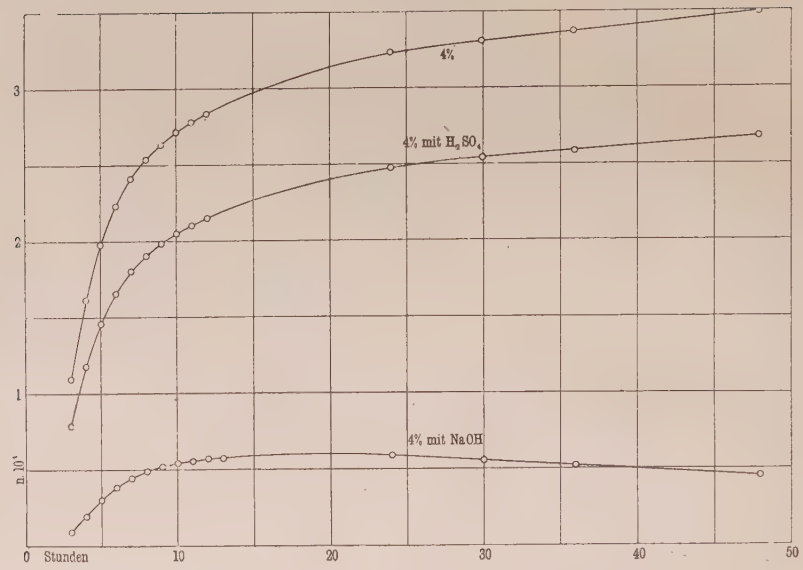
Figur 9.



4% Gelatine		KOH		HNO_3	
t	n . 10^4	t	n . 10^5	t	n . 10^4
1h	0,072	1h	0,080	1h	0,026
2h	0,478	2h 2′	0,340	2h 11′	0,223
3h 6′	1,240	3h	0,820	3h	0,566
4h	1,710	4h 3′	1,862	4h	0,945
5h	2,073	5h	2,807	5h	1,219
6h	2,317	6h	3,565	6h	1,419
7h	2,496	7h	4,115	7h	1,562
8h	2,621	8h	4,502	8h 12′	1,677
9h	2,718	9h	4,753	8h 58′	1,759
10h	2,800	10h	4,937	10h	1,818
11h 1′	2,862	11h	5,054	11h	1,886
12h 1′	2,899	12h	5,123	12h	1,912
13h	2,951	13h	5,159	22h	2,195
23h	3,270	14h	5,164	23h 1′	2,208
27h 1′	3,312	23h	5,082	27h	2,255
31h	3,360	26h 57′	4,846	31h	2,281
35h	3,390	30h 58′	4,591	35h	2,314
47h	3,539	35h 5′	4,321	59h	2,411
		47h	3,687		
		95h	1,814		

VII. Versuchsreihe. (Temperatur: 7,2°.)

Figur 10.



4 % Gelatine		NaOH		H_2SO_4	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
1h	0,066	1h	0,007	1h	0,057
2h	0,418	2h	0,037	2h 8′	0,424
3h	1,099	3h	0,093	3h	0,790
4h	1,617	4h	0,196	4h	1,181
5h	1,980	5h	0,302	5h 1′	1,460
6h	2,233	6h	0,388	6h	1,658
7h	2,412	7h	0,447	7h	1,803
8h	2,538	8h	0,492	8h 1′	1,907
9h	2,635	9h	0,523	9h	1,988
10h	2,716	10h	0,544	10h	2,052
11h	2,781	11h	0,558	11h	2,104
12h	2,837	12h	0,572	12h	2,152
24h	3,236	13h	0,576	24h	2,474
30h	3,304	24h	0,591	30h	2,541
36h	3,370	30h	0,558	36h	2,584
48h	3,490	36h	0,523	48h	2,677
2,5 Tage	3,568	48h	0,454	2,5 Tage	2,700
3,0 Tage	3,627	2,5 Tage	0,391	3,0 Tage	2,778
		3,0 Tage	0,335		

Wollen wir nun den Einfluß der einzelnen Zusätze miteinander vergleichen, so müssen die Werte des Scherungsmoduls für die Gelatinelösungen ohne Zusatz bei den verschiedenen Versuchsreihen zu bestimmten Zeiten dieselben sein. Dies ist abgesehen von dem Anfangsstadium der Koagulation der Fall, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

Versuchsreihe	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Zeit	n . 10^4					
6h	2,229	2,562	2,359	2,280	2,317	2,233
12h	2,780	3,039	2,987	2,915	2,899	2,837
20h	—	3,330	—	—	—	—
21h	—	—	3,165	—	—	—
23,1h	—	—	—	—	3,270	—
24h	—	—	—	—	—	3,236
25h	3,148	—	—	—	—	—

Diese Übereinstimmung ist immerhin als eine befriedigende zu bezeichnen, wenn man in Betracht zieht, daß die „thermische Vorgeschichte“ und die Temperatur, bei welcher die Koagulation stattfindet, den Scherungsmodul beeinflussen. Die in der Tabelle 4 mitgeteilten Versuche von A. Leick zeigen, daß es nahezu ausgeschlossen ist, bei verschiedenen Gelatinelösungen ohne Zusatz dieselbe Vorgeschichte zu erzielen. Die Abweichungen sind weit größer als bei meinen Versuchen.

Tabelle 4.

%	Elastizitätsmodul g/cm²
19,13	659
19,58	767
20,15	791
20,15	846
20,60	631
20,90	653
21,00	718
21,00	638
21,00	667

Wie bereits oben erwähnt, wurden die Zusätze an Salzen, Basen und Säuren so gewählt, daß sich $^1/_{10}$ Grammmolekül in

einem Liter der Gelatinelösung (4%) befand. Aus den Tabellen ersehen wir, daß sämtliche in dieser Konzentration verwendeten Zusätze den Wert des Scherungsmoduls herabsetzen. Betrachten wir zunächst den Einfluß der Salze, so unterscheiden sich in allen Fällen die Kurven, welche K- und Na-Ionen enthalten, sehr wenig voneinander. Bei den Sulfaten liegt die Kurve für Na_2SO_4 etwas oberhalb derjenigen für K_2SO_4. In den beiden anderen Fällen schneiden sich die beiden Kurven. Die Resultate stimmen qualitativ mit denen von A. Leick überein (bei Leick NaCl, KCl,

VIII. Versuchsreihe.

Dauerversuche.

4% Gelatine		NaOH		H_2SO_4	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
0,5 Tage	2,837	0,5 Tage	0,388	0,5 Tage	1,658
1	3,236	1	0,591	1	2,474
2	3,490	2	0,454	2	2,677
3	3,627	3	0,335	3	2,778
4	3,701	4	0,242	4	2,842
5	3,761	5	0,171	5	2,880
6	3,818	6	0,121	6	2,937
7	3,862	7	0,083	7	2,953
8	3,887	8	0,055	8	2,984
9	3,922	9	0,036	9	3,004
10	3,965	10	0,022	10	3,021
11	3,975	11	0,014	11	3,029
12	3,984	12	0,009	12	3,041
13	3,993	13	0,006	13	3,049
14	3,998	14	0,004	14	3,064
17	**3,992**	17	0,001	17	3,075
20	3,962	20	0,001	20	**3,068**
23	3,890	23	0,001	23	3,064

$NaNO_3$), dagegen weichen die Resultate ab bei Na_2SO_4. Hier findet Leick ein schwaches Ansteigen des Elastizitätsmoduls. Dieser Unterschied liegt in der Verschiedenheit der Konzentration der Gelatinelösung in bezug auf den Salzzusatz, wie in dem III. Abschnitt der vorliegenden Arbeit gezeigt werden wird. Die Säuren setzen den Scherungsmodul stärker herab als die Salze. Den stärksten Einfluß von den untersuchten Säuren hat HNO_3, den geringsten H_2SO_4, von dem sich nur wenig HCl unterscheidet.

Es scheinen also speziell die H-Ionen von den positiven Ionen eine stärkere Herabsetzung des Scherungsmoduls zu bewirken,

den stärksten Einfluß zeigen die OH-Ionen. Bei ihnen zeigt sich nach ca. $1^1/_2$ Tagen eine Abnahme des Scherungsmoduls, eine Erscheinung, die bei den übrigen Zusätzen innerhalb 15 Tagen nicht auftritt, wie die im folgenden mitgeteilten Dauerversuche zeigen. Wir haben es hier mit einer Übereinanderlagerung zweier Prozesse, nämlich mit der Koagulation, sowie mit einer Art von Verseifungsprozeß zu tun.

Die vorstehenden Tabellen geben eine Reihe von Dauerversuchen, die sich auf einen Zeitraum von 23 Tagen erstrecken. Der typische Unterschied zwischen dem Einfluß von Säuren und Basen auf Gelatine tritt hier deutlich hervor. Der Abfall der Kurven bei reiner Gelatine und bei Gelatine mit Zusatz von Schwefelsäure ist auf einen beginnenden Fäulnisprozeß zurückzuführen, da die Ölschicht wohl gegen Verdampfen von Wasser schützt, dagegen nicht verhindert, daß Staubteilchen und mit diesen Fäulnis erregende Organismen in die Lösung gelangen.

III. Abschnitt.

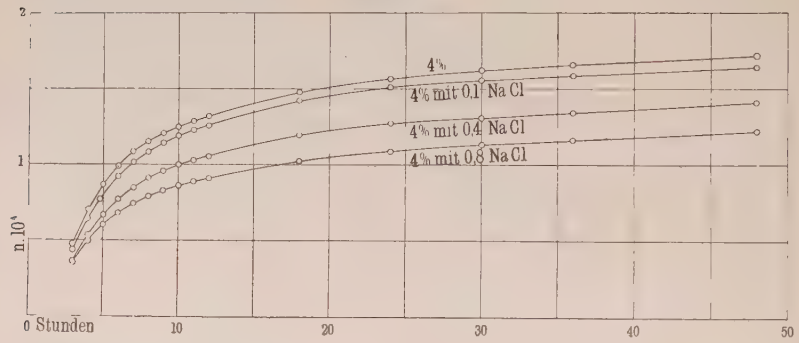
Beobachtungen über den Einfluß der Salzkonzentration auf die zeitliche Änderung des Scherungsmoduls.

Da nach den Resultaten von S. Levites[1]) und P. v. Schroeder[2]) der Zusatz von Chloriden eine Verzögerung, der von Sulfaten dagegen eine Beschleunigung des Koagulationsprozesses hervorrufen soll, so wurden im folgenden Natriumchlorid und Lithiumsulfat untersucht. Die Salze, die von E. Merck in Darmstadt als purissima bezogen waren, wurden als genügend rein für die Untersuchungen gefunden. Da der Vorrat an der zu den vorhergehenden Versuchen verwendeten Gelatine ausgegangen, so wurde zu den nun folgenden Versuchen eine neue Gelatinesendung von den deutschen Gelatinewerken in Höchst am Main bezogen. Die Zusätze von Natriumchlorid, Lithiumsulfat und Natriumsulfat wurden so gewählt, daß sich a/10 Grammmoleküle in einem Liter der 4%igen Gelatinelösung befanden. a wurde variiert. Die Mengen der Salze wurden in einem Trockenofen sorgfältig getrocknet, abgewogen und in Form von Lösungen der Gelatine-

[1]) S. Levites a. a. O.
[2]) P. v. Schroeder a. a. O.

lösung zugefügt. Durch Umrühren mit einem Glasstab wurde eine in bezug auf Salz und Gelatine homogene Lösung erhalten. Auch bei diesen Versuchen wurde gleichzeitig ein Versuch mit einer 4%igen Gelatinelösung ohne Salzzusatz durchgeführt. Die Anordnung der Tabellen und Kurven ist genau wie im vorhergehenden Abschnitt getroffen.

Figur 11.



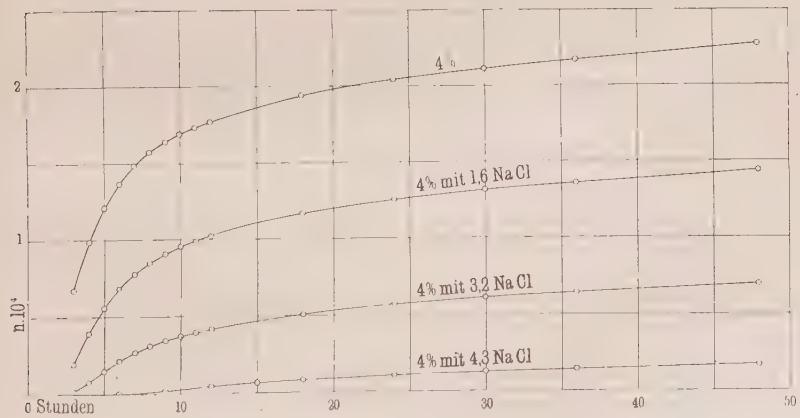
IX. Versuchsreihe. (Temperatur: 9,7°.)

4% Gelatine		1/10 norm. NaCl	
t	n . 10⁴	t	n . 10⁴
1h	0,034	1h	0,003
2h	0,194	2h	0,178
3h	0,476	3h	0,434
4h 1′	0,704	3h 59′	0,645
5h	0,869	4h 47′	0,772
6h	0,992	6h	0,924
7h	1,079	7h	1,016
8h	1,152	8h	1,085
9h	1,207	9h	1,143
10h	1,249	10h	1,190
11h	1,288	11h	1,228
12h	1,320	12h	1,257
18h	1,478	18h	1,423
24h	1,565	24h	1,511
30h	1,622	30h	1,557
36h	1,660	36h	1,588
18h	1,718	48h	1,643

X. Versuchsreihe. (Temperatur: 9,7°.)

4% Gelatine		$^4/_{10}$ norm. NaCl		$^8/_{10}$ norm. NaCl	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
1h	0,034	1h	0,030	1h	0,041
2h	0,188	2h	0,154	2h	0,185
3h	0,444	3h	0,362	3h	0,358
4h	0,661	4h	0,538	4h	0,497
5h	0,824	5h	0,669	5h	0,603
6h	0,947	6h	0,771	6h	0,682
7h	1,039	7h	0,849	7h	0,743
8h	1,106	8h	0,913	8h	0,791
9h	1,169	9h	0,957	9h	0,830
10h	1,213	10h	1,000	10h	0,861
11h	1,249	11h	1,029	11h	0,890
12h	1,277	12h	1,055	12h	0,910
18h	1,438	18h	1,197	18h	1,023
24h	1,518	24h	1,273	24h	1,090
30h	1,574	30h	1,310	30h	1,136
36h	1,606	36h	1,344	36h	1,167
48h	1,686	48h	1,413	48h	1,221
74h 13′	1,790	74h 1′	1,504	73h 52′	1,308

Figur 12.



XI. Versuchsreihe. (Temperatur: 5,4°.)

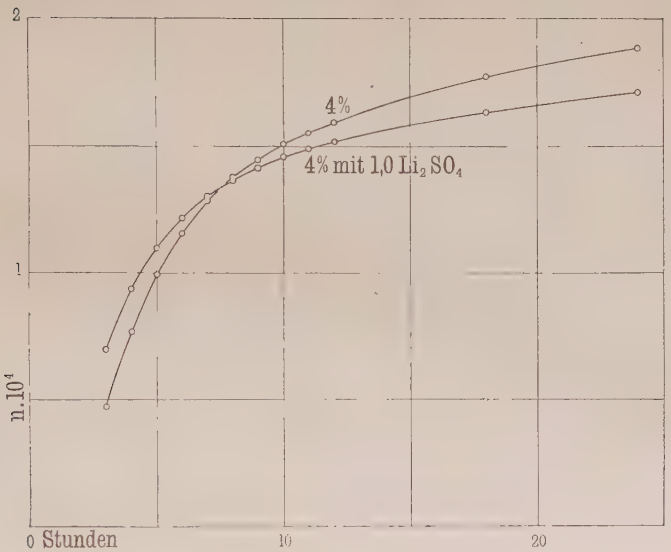
4% Gelatine		1,6 norm. NaCl		3,2 norm. NaCl	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
2h	0,274	2h	0,046	2h	0,003
3h	0,677	3h	0,193	3h	0,016
4h	0,989	4h	0,394	4h	0,070
5h	1,209	5h	0,557	5h	0,144
6h	1,367	6h	0,681	6h	0,211
7h	1,484	7h	0,775	7h	0,266
8h	1,574	8h	0,849	8h	0,308
9h	1,646	9h	0,908	9h	0,343
10h	1,690	10h	0,954	10h	0,371
11h	1,738	11h	0,987	11h	0,393
12h	1,772	12h	1,020	12h	0,412
18h	1,941	18h	1,168	18h	0,507
24h	2,046	24h	1,259	24h	0,572
30h	2,114	30h	1,318	30h	0,612
36h	2,170	36h	1,357	36h	0,641
48h	2,274	48h	1,440	48h	0,698
96h	2,469	96h	1,602	96h	0,823

XII. Versuchsreihe. (Temperatur: 6,0°.)

4% Gelatine		0,1 norm. Li_2SO_4		0,5 norm. Li_2SO_4	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
2h	0,261	2h	0,351	2h	0,469
3h	0,640	3h	0,603	3h	0,832
4h	0,937	4h	0,909	4h	1,090
5h	1,156	5h	1,106	5h	1,269
6h	1,312	6h	1,252	6h	1,391
7h	1,433	7h	1,364	7h	1,486
8h	1,523	8h	1,451	8h	1,563
9h	1,595	9h	1,522	9h	1,616
10h	1,647	10h	1,574	10h	1,664
11h	1,692	11h	1,621	11h	1,700
12h	1,729	12h	1,659	12h	1,730
18h	1,917	18h	1,846	18h	1,886
24h	2,015	24h	1,939	24h	1,976
30h	2,079	30h	2,000	30h	2,029
36h	2,122	36h	2,039	36h	2,067
48h	2,202	48h	2,106	48h	2,135

XIII. Versuchsreihe. (Temperatur: 7,2°.)

Figur 13.



4% Gelatine		1,0 norm. Li_2SO_4		0,3 norm. Na_2SO_4	
t	n . 10^4	t	n . 10^4	t	n . 10^4
2h	0,146	2h	0,375	2h	0,189
3h	0,471	3h	0,698	3h	0,521
4h	0,766	4h	0,935	4h	0,807
5h	0,992	5h	1,099	5h	1,008
6h	1,159	6h	1,217	6h	1,161
7h	1,285	7h	1,301	7h	1,262
8h	1,378	8h	1,368	8h	1,345
9h	1,449	9h	1,416	9h	1,415
10h	1,507	10h	1,459	10h	1,461
11h	1,553	11h	1,491	11h	1,509
12h	1,590	12h	1,517	12h	1,540
18h	1,773	18h	1,637	18h	1,698
24h	1,887	24h	1,714	24h	1,790
30h	1,928	30h	1,753	30h	1,832
36h	1,971	36h	1,783	36h	1,875
48h	2,049	48h	1,835	48h	1,929
74h	2,185	98h	1,950	98h 3′	2,056

XIV. Versuchsreihe. (Temperatur: 7,0°.)

4% Gelatine		4,3 norm. NaCl	
t	n . 10^4	t	n . 10^5
3h	0,649	3h	0,000
6h	1,270	6h	0,011
9h	1,537	9h	0,177
12h	1,669	12h	0,432
15h	1,747	15h	0,645
18h	1,840	18h	0,807
24h	1,897	24h	1,069
30h	1,952	30h	1,268
36h	1,985	36h	1,419
48h	2,054	48h	1,642
6 Tage 6h	2,251	6 Tage 6h	2,433
7 Tage	2,264	7 Tage	2,503

Wenn wir den Einfluß der verschiedenen Mengen eines und desselben Zusatzes miteinander vergleichen wollen, so müssen die Werte der Scherungsmoduln für die Gelatinelösungen ohne Zusatz nach bestimmten Zeiten dieselben sein. Die Zusammenstellung derselben gibt die Tabelle 5:

Tabelle 5.

Versuchsreihe		XI	XII	XIV	XIII	IX	X
mittlere Temperatur		5,4°	6,0°	7,0°	7,2°	9,7°	9,7°
n . 10 nach	12h	1,772	1,729	1,669	1,590	1,320	1,277
	24h	2,046	2,015	1,897	1,887	1,565	1,518
	36h	2,170	2,122	1,985	1,971	1,660	1,606
	48h	2,274	2,202	2,054	2,049	1,718	1,686

Die Übereinstimmung der Werte muß immerhin als eine befriedigende bezeichnet werden, denn man muß, wie bereits früher erwähnt, in Betracht ziehen, daß der Scherungsmodul von Gelatinelösung einerseits durch die Temperatur[1]), bei welcher die Koagulation stattfindet, andererseits durch die „thermische Vor-

[1]) Ein Vorversuch, welcher mit Gelatinelösungen von demselben Prozentgehalt bei verschiedenen Temperaturen, wie bereits erwähnt, angestellt worden ist, zeigt eine Abhängigkeit des Scherungsmoduls von der Temperatur und zwar setzt die höhere Temperatur den Scherungsmodul herab.

geschichte[1])“ beeinflußt wird. Da sich die Versuchsreihen 9—14 über das ganze Wintersemester erstreckten, so war es nicht möglich, die sehr starken Schwankungen in der Außentemperatur von dem Versuchsraum gänzlich fernzuhalten. Ebenso ist es beinahe ausgeschlossen den verschiedenen Gelatinelösungen genau dieselbe thermische Vorgeschichte zu geben.

Im Vergleich zu den für die Versuchsreihen 1—8 verwendeten Gelatinelösungen zeigen die zu den Versuchsreihen 9—14 verwendeten einen wesentlich niedereren Scherungsmodul. Auch A. Leick findet für verschiedene Gelatinen einen wesentlich verschiedenen Elastizitätsmodul.

Aus den Tabellen ersehen wir, daß die Erhöhung der Konzentration der Gelatinelösungen in bezug auf Natriumchlorid eine Herabsetzung des Elastizitätsmoduls hervorruft. Den niedrigsten Scherungsmodul zeigt die 4,3 normale Natriumchloridgelatinelösung. Zu noch höherer Konzentration an Natriumchlorid konnte nicht übergegangen werden, da bei weiterem Zusatz von einigen Grammen NaCl eine weiße gallertartige Masse, welche NaCl und Gelatine enthält, sich ausscheidet. In Übereinstimmung mit den Gelatinelösungen, welche 0,1 Grammmoleküle von Natriumsulfat und Kaliumsulfat pro Liter Gesamtlösung enthielten, zeigte auch die 0,1 normale Lithiumsulfatgelatinelösung eine Herabsetzung des Scherungsmoduls. Dagegen zeigen die 0,5 und 1,0 normalen Lithiumsulfatgelatinelösungen in den ersten Stunden der Koagulation eine Erhöhung des Scherungsmoduls. Dieselbe Erscheinung zeigt auch die 0,3 normale Natriumsulfatgelatinelösung. A. Leick findet auch bei Zusatz von Natriumsulfat eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls. Werden also größere Mengen von Sulfat einer Gelatinelösung zugefügt, so ergibt sich in den ersten Stunden der Koagulation eine Erhöhung des Scherungsmoduls. Eine 2,0 normale Lithiumsulfatgelatinelösung konnte aus denselben Gründen, wie die an Natriumchlorid hochgesättigte Gelatinelösung nicht untersucht werden. Auch hier fiel eine weiße, gallertartige Masse, welche Gallerte und Lithiumsulfat enthielt, aus.

---

[1]) Vgl. E. Fraas und P. v. Schroeder a. a. O.

IV. Abschnitt.

Verlauf des Koagulationsprozesses[1]).

Welche Vorstellung man sich auch von dem Koagulationsprozeß machen mag, so haben wir es jedenfalls hier mit einem Vorgang zu tun, bei dem eine Umwandlung der gegebenen Lösung in einen anderen Zustand stattfindet. Nach R. Reiger ist der Untersuchung des hier stattfindenden Reaktionsverlaufes die zeitliche Änderung des Scherungsmoduls zugrunde gelegt. In welcher Weise jedoch der Scherungsmodul von der bei dem Prozeß umgewandelten Menge abhängt, ist nicht bekannt. Zunächst kann man wohl die Annahme machen, daß die umgesetzte Menge proportional dem Scherungsmodul d. h. proportional n ist. Wie bereits erwähnt, findet A. Leick[2]) bei Untersuchungen über die Elastizität koagulierter wässeriger Gelatinelösungen für die Konzentrationen zwischen 10 und 40%, daß E/c^2 angenähert eine Konstante ist, speziell für seine niedrigeren Konzentrationen, wobei E den Modul der Dehnung und c die Konzentration bedeutet. Die Untersuchungen mit 4%- und 2%igen Gelatinelösungen haben eine Gültigkeit der Leickschen Beziehung auch für diese Konzentration gezeigt; dagegen gilt dieselbe nicht mehr für Gelatinelösung niedererer Konzentration, wie sich aus dem Versuch mit 1%iger Gelatinelösung und aus den Resultaten von C. Rohloff und Shinjo[3]) ergibt. Da für ca. 4%ige Gelatinelösungen die Leicksche Beziehung Gültigkeit besitzt, so können wir deshalb noch die Annahme, daß die umgesetzte Menge proportional der Wurzel aus dem Scherungsmodul, d. h. proportional $\sqrt{n}$ ist, den Berechnungen zugrunde legen. Die geringe Größe des Geschwindigkeitskoeffizienten einerseits und die Unkenntnis des Zeitpunktes des Beginnes der Koagulation andrerseits bedingen für eine Berechnung weitere Schwierigkeiten. Der erste Umstand macht sich darin geltend, daß auch nach sehr langer Zeit der beobachtete Wert des Scherungsmoduls von dem theoretisch für $t = \infty$ berechneten Endwert erheblich abweicht. Überdies treten dann

[1]) Über die Art der Koagulation vgl. W. Pfeffer. Beibl. z. Wied. Ann. **2**, 185. 1878; ferner G. Quincke. Autorreferat in d. Fortschr. d. Phys. i. J. 1903, Bd. 59, I, 210. Über den Verlauf des Koagulationsprozesses vgl. R. Reiger a. a. O. S. 256.

[2]) A. Leick. Ann. d. Phys. **14**, 139. 1904.

[3]) C. Rohloff und Shinjo. Phys. Zeitschr. 8, 442. 1907.

Fäulniserscheinungen auf, wenn man die Beobachtungen auf sehr lange Zeit ausdehnt.

Unter den oben erwähnten Annahmen wurde untersucht, ob eine unimolekulare, bimolekulare etc. Reaktion dem Koagulationsprozeß zugrunde liegt, d. h. ob die Gleichungen $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$ oder $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$ erfüllt sind. Im folgenden sind als Beispiel einige Werte des aus den Formeln

$$a = \frac{x_2^2 - x_1 x_3}{2x_2 - (x_1 + x_3)} \quad \text{(unimolekulare Reaktion)}$$

und

$$a = \frac{x_2(x_1 + x_3) - 2x_1 x_3}{2x_2 - (x_1 + x_3)} \quad \text{(bimolekulare Reaktion)}$$

berechneten Endwertes a gegeben, wobei $t_2 - t_1 = t_3 - t_2 = \tau$ und die x_1, x_2, x_3 die zu den Zeiten t_1, t_2, t_3 umgesetzten Mengen sind, resp. die diesen proportionalen $\frac{\delta}{\omega}$ oder $\sqrt{\frac{\delta}{\omega}}$ je nach der Annahme, die wir zugrunde legen.

$$\text{I.}\quad x = \frac{\delta}{\omega}.$$

a) Beobachtete Werte.

x_1	x_3	x_5	x_7	x_9	x_{11}	beobachteter Endwert [nach 6 Tagen]	τ
1,511,	3,532	4,205	4,566	4,794	4,965	6,304	4^h

b) Berechnete Endwerte a.

Tabelle 6.

Endwert berechnet aus	a unimolekulare Reaktion	a bimolekulare Reaktion
$x_1\ x_3\ x_5$	4,54	5,55
$x_3\ x_5\ x_7$	4,99	5,76
$x_5\ x_7\ x_9$	5,19	5,80
$x_7\ x_9\ x_{11}$	5,43	6,05

$$\text{II.}\quad x = \sqrt{\frac{\delta}{\omega}}.$$

a) Beobachtete Werte.

Diese Werte sind dieselben wie unter I, so daß also

x_1	x_3	x_5	x_7	x_9	x_{11}	beobachteter Endwert	τ
1,229	1,879	2,051	2,137	2,190	2,228	2,510	4^h

b) Berechnete Endwerte a

Tabelle 7.

Endwert berechnet aus	a unimolekulare Reaktion	a bimolekulare Reaktion
x_1 x_3 x_5	2,115	2,349
x_3 x_5 x_7	2,198	2,366
x_5 x_7 x_9	2,303	2,497
x_7 x_9 x_{11}	2,336	2,447[1])

Aus den Tabellen 6 und 7 ergibt sich, daß weder die Formel einer unimolekularen noch einer bimolekularen Reaktion den Vorgang wiederzugeben vermag. Der Wert a wächst mit der Zeit, der aus den Anfangswerten berechnete Wert ist kleiner als die später beobachteten Werte.

Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn man eine direkte Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten k ausführt. Es seien z. B. für einen Versuch (siehe Tabelle 8) die Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten unter der Annahme einer unimolekularen Reaktion und, daß die umgesetzte Menge proportional der Wurzel aus dem Scherungsmodul ist, mitgeteilt, wobei m den Modul der Briggschen Logarithmen bedeutet und die Einheit der Zeit die Stunde ist.

Tabelle 8.

Beobachtete Werte	k m	Beobachtete Werte	k m
nach 3 Stunden: 1,0999		nach 2 Tagen: 3,490	
„ 6 „ 2,233	0,180	„ 5 „ 3,761	0,0048
„ 9 „ 2,635		„ 8 „ 3,887	
nach 6 Stunden: 2,233		nach 5 Tagen: 3,761	
„ 12 „ 2,837	0,070	„ 8 „ 3,887	0,00223
„ 18 „ 3,086		„ 11 „ 3,975	
nach 18 Stunden: 3,086			
„ 27 „ 3,278	0,037		
„ 36 „ 3,370			

[1]) Aus dieser Zahl kann nichts geschlossen werden, da die Differenzen zu klein sind und infolgedessen die Versuchsfehler zu sehr in Betracht kommen.

Diese Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Zeit läßt vermuten, daß wir es eventuell mit einer verzögerten Reaktion zu tun haben. Legen wir diese Annahme zugrunde, so läßt sich aus den Versuchsreihen 1—7 der Einfluß verschiedener Zusätze, aus den Versuchsreihen 9—14 der Einfluß des Zusatzes verschiedener Mengen eines und desselben Salzes auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Koagulation bestimmen. Auf die Behandlung des Koagulationsverlaufs bei den Zusätzen von NaOH und KOH soll von vornherein verzichtet werden, da hier die Versuche zeigen, daß außer der Koagulation noch eine Zersetzung stattfindet, infolge derer die Koagulation im Laufe der Zeit vollständig vernichtet wird.

Die Tabellen 9 und 10 geben die berechneten Werte für die verschiedenen Versuchsreihen unter der Annahme einer unimolekularen Reaktion, wobei unter a) die Werte berechnet sind aus den nach 3, 6, 9 Stunden und unter b) aus den nach 6, 12, 18 Stunden beobachteten Werten. Dabei ist m der Modul der Briggschen Logarithmen.

1. Einfluſs der Konzentration und verschiedener Beimengungen.

Tabelle 9.

Versuchsreihe	Prozentgehalt an Gelatine	Zusatz	Berechnete Werte von k m			
			x prop. n		x prop. $\sqrt{n}$	
			a)	b)	a)	b)
I	1,128	—	0,084	0,071	0,133	0,082
I	2,189	—	0,124	0,068	0,158	0,075
I	4,434	—	0,129	0,067	0,153	0,072
II	4	—	0,129	0,067	0,153	0,072
II	4	NaCl	0,116	0,064	0,140	0,072
II	4	KCl	0,124	0,065	0,145	0,070
III	4	—	0,140	0,063	0,157	0,066
III	4	Na_2SO_4	0,132	0,062	0,150	0,067
III	4	K_2SO_4	0,137	0,063	0,155	0,068
IV	4	—	0,147	0,062	0,175	0,068
IV	4	KNO_3	0,151	0,069	0,186	0,075
IV	4	$NaNO_3$	0,146	0,065	0,174	0,071
V	4	—	0,144	0,063	0,178	0,069
V	4	HCl	0,128	0,075	0,177	0,083
VI	4	—	0,143	0,075	0,170	0,080
VI	4	HNO_3	0,133	0,072	0,171	0,079
VII	4	—	0,150	0,069	0,180	0,070
VII	4	H_2SO_4	0,140	0,069	0,171	0,075

2. Einfluſs der Salzkonzentration.

Tabelle 10.

Versuchsreihe	Prozentgehalt an Gelatine	Zusatz	Berechnete Werte von k m x prop. n a)	b)	x prop. $\sqrt{n}$ a)	b)
IX	4	—	0,105	0,053	0,158	0,060
IX	4	$^1/_{10}$ norm. NaCl	0,117	0,051	0,149	0,058
X	4	—	0,118	0,052	0,151	0,060
X	4	$^4/_{10}$ norm. NaCl	0,114	0,050	0,147	0,058
X	4	$^8/_{10}$ norm. NaCl	0,113	0,051	0,143	0,059
XI	4	—	0,131	0,063	0,161	0,070
XI	4	1,6 norm. NaCl	0,111	0,060	0,160	0,069
XI	4	3,2 norm. NaCl	0,058	0,054	0,142	0,069
XII	4	—	0,125	0,058	0,155	0,064
XII	4	0,1 norm. Li_2SO_4	0,127	0,056	0,157	0,063
XII	4	0,5 norm. Li_2SO_4	0,132	0,056	0,154	0,062
XIII	4	—	0,125	0,062	0,163	0,069
XIII	4	0,3 norm. Na_2SO_4	0,134	0,063	0,167	0,070
XIII	4	1,0 norm. Li_2SO_4	0,139	0,066	0,163	0,071
XIV	4	—	0,122	0,061	0,151	0,069
XIV	4	4,3 norm. NaCl	—	0,008	—	0,059

Vergleichen wir die in der Tabelle 9 gefundenen Werte für k · m, so zeigt sich, daß die Werte, die jeweils denselben Zeitintervallen und daher demselben Koagulationszustand entsprechen, für die verschiedenen Zusätze und Konzentrationen konstant sind; die Übereinstimmung ist für die Annahme, daß die bei der Koagulation umgesetzte Menge proportional der Wurzel aus dem Scherungsmodul etwas besser und soll daher den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt werden. Eine Abweichung zeigt nur die erste Reihe. Dies rührt wohl daher, daß der Endwert nicht mehr der Beziehung $E/c^2 = \text{const.}$ genügt, und daß man daher diese Annahme über die umgesetzte Menge nicht machen darf.

Die in der Tabelle 10 gefundenen Werte für k · m zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung, speziell, wie die Tabelle 9 unter der Annahme, daß die umgesetzte Menge proportional $\sqrt{n}$. Eine Abweichung ergibt die Tabelle nur für die Werte von k . m derjenigen Gelatinelösungen, denen relativ eine groß e

Salzmenge beigefügt ist und dies lediglich für die aus den Scherungsmoduln nach 3, 6, 9 Stunden berechneten k · m. Diese Abweichung erklärt sich aber daraus, daß es wegen der starken elastischen Nachwirkung nicht möglich ist, den Scherungsmodul nach 3 Stunden ganz richtig zu bestimmen. Eine Abweichung zeigt die Reihe für die 4,3 normale Natriumchloridgelatinelösung. Der Grund hierfür dürfte im folgenden liegen. Der Zusatz NaCl setzt den Scherungsmodul herab. Dies wird dadurch hervorgerufen, daß infolge des Salzzusatzes eine geringere Menge bei der Koagulation umgewandelt wird. Wird diese so klein, was durch Erhöhung des Salzzusatzes zu erreichen ist, daß die Beziehung $E/c^2 = \text{const.}$ nicht mehr gilt, so darf man die für die Berechnung der Tabellen 9 und 10 vorausgesetzten Annahmen nicht mehr machen. Dieses ist aber bei der 4,3 normalen Natriumchloridgelatinelösung der Fall; analog wie bei der 1%igen Gelatinelösung. Vergleichen wir die in der 9. und 10. Tabelle entsprechenden Werte der k · m mit einander, so zeigt sich, daß die der 10. Tabelle etwas kleiner sind, als die der 9. Tabelle. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß zu den die 10. Tabelle umfassenden Versuchsreihen eine andere Gelatine verwendet worden ist.

Diesem Resultate gegenüber findet S. Levites[1]) bei seinen Untersuchungen eine Abhängigkeit der Koagulation von Konzentration und Zusätzen. Wie bereits erwähnt, legt er seinen Messungen denjenigen Zeitpunkt zugrunde, bei dem kein Ausfließen der koagulierenden Substanz beim Stürzen eines Gefäßes eintritt und nennt die Koagulation einer Gelatinelösung mit Zusatz beschleunigt resp. verzögert, je nachdem die koagulierende Substanz den eben erwähnten Zeitpunkt früher oder später erreicht als eine reine Gelatinelösung von derselben Konzentration. Dieser Zeitpunkt hängt aber wesentlich von den elastischen Eigenschaften der Gelatinelösung (Scherungsmodul und speziell Elastizitätsgrenze) ab und muß daher wie diese eine Abhängigkeit von Zusätzen wie auch von Konzentration und Temperatur zeigen. Die Chloride müssen also nach ihm eine Verzögerung, die Sulfate (der von ihm beobachtete Zeitpunkt fällt noch innerhalb der Zeit, wo die Scherungsmoduln der Sulfatgelatinelösung größere Werte als die der Gelatinelösung ohne Zusatz zeigen), eine Beschleunigung hervorrufen.

---

[1]) S. Levites a. a. O.

Ebenso führt P. von Schroeder[1]) keine Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten durch, wenigstens nicht für den Prozeß der eigentlichen Koagulation. Seine Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten beziehen sich auf den von ihm als „Verseifung" bezeichneten Prozeß, der speziell unter Einwirkung von langem Kochen eintritt. P. von Schroeder bestimmt das Erstarrungsvermögen, für welches es als Maß $\triangle R/\triangle t$ einführt, wobei $\triangle R$ die Differenz der Reibungskoeffizienten zu verschiedenen Zeiten und $\triangle t$ die betreffende Zeitdifferenz ist. Da aber der Reibungskoeffizient der Gelatinelösungen eine Funktion von Konzentration, Temperatur und Zusätzen ist, so ist $\triangle R/\triangle t$ wiederum ein Ausdruck, der von diesen 3 Größen abhängt; v. Schroeder muß also eine Abhängigkeit von diesen 3 Größen finden.

Wir kommen somit zu dem einfachen Resultat:

Konzentration und Zusätze beeinflussen den Scherungsmodul, dagegen ist der Geschwindigkeitskoeffizient des Koagulationsprozesses innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration und von Zusätzen von Säuren und Salzen, sowie von der Konzentration des Salzzusatzes unabhängig.

Zum Schlusse gereicht es mir zur angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann, ebenso Herrn Professor Dr. R. Reiger für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

[1]) P. v. Schroeder a. a. O.

Lebenslauf.

Ich, Karl Heinrich Paul Lampe, prot. Konfession und bayer. Staatsangehörigkeit, bin geboren in Nürnberg am 12. Juli 1885 als Sohn des Kaufmanns Eduard Lampe und seiner Gattin Helma geb. Heubach. Meine Schulbildung erhielt ich am kgl. Neuen Humanistischen Gymnasium und kgl. Realgymnasium in Nürnberg. Im Herbste 1903 bezog ich die Universität München als Studierender der Mathematik und Physik und besuchte Vorlesungen bei den Herren Professoren C. Doehlmann, K. Th. v. Heigel, F. Lindemann, Th. Lipps, W. K. Roentgen, A. Voss und E. von Weber.

Gleichzeitig hörte ich Vorlesungen an der technischen Hochschule bei den Herren Professoren A. v. Braunmühl und M. Kutta.

Im Wintersemester 1905 bezog ich die Universität Erlangen und habe dort im physikalischen Institut bei Herrn Professor E. Wiedemann gearbeitet. Ausserdem hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren O. Fischer, P. Gordan, H. Lenk, M. Noether, R. Reiger, A. Wehnelt und E. Wiedemann.

Allen Herren Professoren, deren Vorlesungen zu hören ich das Glück hatte, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.